Studien über das Gleichgewicht in binären Systemen mit Harnstoff oder Sulfoharnstoff als eine Komponente

---

Inauguraldissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde

vorgelegt der

Philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von

Peter Gamper

aus Bülach

Basel 1944
Buchdruckerei G. Krebs A.-G.

Studien über das Gleichgewicht in binären Systemen mit Harnstoff oder Sulfoharnstoff als eine Komponente

---

Inauguraldissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde

vorgelegt der

Philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von

Peter Gamper

aus Bülach

Basel 1944
Buchdruckerei G. Krebs A.-G.

Genehmigt von der Philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel auf Antrag der

Herren Professoren W. KUHN und F. BÜRKI

BASEL, den 27. Juni 1939.

P. RUGGLI
Dekan.

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

In dankbarer Erinnerung

an meine Eltern.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546712_0016

Einleitung.

Die vorliegende Arbeit soll einen Beitrag liefern zum Studium des Gleichgewichts in binären Systemen, die als eine Komponente Harnstoff oder Sulfoharnstoff enthalten. Die wichtigsten der bisher auf diesem Gebiet durchgeführten Arbeiten stammen von von R. Kremann und seinen Mitarbeitern, ferner von N. A. Puschin und D. König.

Wir untersuchten das thermische Verhalten der Mischungen verschiedener organischer und eines anorganischen Körpers.

Von bisher von andern Autoren geprüften Mischungen organischer Körper mit Harnstoff konnten wir die folgenden im Original oder in Referaten finden:

Philip[1]:	Phenol
Kremann & Rodinis[2]:	m-Nitrophenol.
Kremann[3]:	m-Kresol.
Kremann[4]:	o-, p-Kresol.
U. Protolonga[5]:	Cyanamid.
Kremann & Petrisscheck[6]:	m-, o-, p-Dinitrobenzol.
Kremann & Petrisscheck[7]:	1, 2. 4, -Dinitro-toluol.
Rheinbold, Henning & Kircheisen[8]:	Phenol.
Kremann, Weber & Ed. Zechner[9]:	Benzoesäure.
Kremann, Weber & Ed. Zechner[10]:	Essigsäure.
Kremann, Weber & Ed. Zechner[11]:	Salicylsäure.
Kremann, Weber & Ed. Zechner[12]:	Zimtsäure.
N. A. Puschin & D. König[13]:	Phenol.
N. A. Puschin & D. König[14]:	Diphenol.
N. A. Puschin & D. König[15]:	Guajacol.
N. A. Puschin & D. König[16]:	Hydrochinon.
N. A. Puschin & D. König[17]:	Resorcin.
N. A. Puschin & D. König[18]:	Trichloressigsäure.
N. A. Puschin & D. König[19]:	Naphtol.
N. A. Puschin & D. König[20]:	Naphtalin.
N. A. Puschin & D. König[21]:	Naphtol.
N. A. Puschin & L. Sladovic[22]:	o-Kresol.

E. Jänecke & E. Rahlfs[23]:	Cyanamid.
E. Jänecke & E. Rahlfs[24]:	Dicyandiamid.
J. P. van der Hammen[25]:	Brenzcatechin.
K. Hrynakowsky & J. R. van der Hammen[26]:	Resorcin.
E. Jänecke & E. Rahlfs[27]:	Biuret.
N. A. Puschin & J. J. Rikovsky[28]:	Brenzcatechin.
N. A. Puschin & M. Dezelic[29]:	Erythrit.
N. A. Puschin & J. J. Rikovsky[30]:	Dichloressigsäure.
N. A. Puschin & J. J. Rikovsky[31]:	Dinitrophenol.
N. A. Puschin & J. J. Rikovsky[32]:	Essigsäure.
N. A. Puschin & J. J. Rikovsky[33]:	Trichloressigsäure.
K. Hrynakowski & F. Adamanis[34]:	Aethylurethan.
K. Hrynakowski & F. Adamanis[35]:	Antipyrin.
F. Adamanis[36]:	Aethylurethan.
F. Adamanis[37]:	Chinin.
F. Adamanis[38]:	Phenacetin.
F. Adamanis[39]	Salol.
K. Hrynakowski & F. Adamanis[40]:	Acetanilid.
K. Hrynakowski & F. Adamanis[41]:	Sulfonal.
W. J. Nijveld[42]:	Diphenylamin.

Experimentelles.

1. Substanzen.

Die Substanzen stammen fast alle von der Firma E. Merck. Das Benzophenon wurde uns von der Firma I. G. Farben in Ludwigshafen, die Allylisopropyl-Barbitursäure, die d-Sorbose und die d-Ascorbinsäure von der Firma F. Hoffmann-La Roche freundlich zur Verfügung gestellt.

Die Schmelzpunkte aller Präparate sind vor Beginn der Versuche jeweils kontrolliert worden, gegebenenfalls wurden die Substanzen durch Umkristallisation oder Vakuumdestillation bis zur Erreichung eines höchstgelegenen Schmelzpunktes gereinigt.

2. *Die Apparatur.*

Zur Bestimmung der Zeit-Temperaturdiagramme benützten wir die von A. L. Bernoulli und A. Sarasin[43] angegebene Apparatur, und zwar das auch schon von P. Lotter[44] gebrauchte grössere Modell, dessen Vorteil darin besteht, dass durch das infolge Konvektion durch zwei Führungsrohre fliessende Paraffinöl eine absolut gleichmässige Wärmezufuhr an die Wandung des Versuchsrohres gewährleistet ist.

Der Apparat gestattet, in ein und demselben Gefäss grössere Temperaturintervalle zu messen, ohne dass während des Versuchs das Thermometer gewechselt werden muss. Ferner bleibt in der langen Schmelzröhre das Thermometer, resp. der Quecksilberfaden immer ganz eingetaucht, die Fadenkorrektur fällt damit weg.

Da die von uns unverändert übernommene Versuchsanordnung an anderem Orte bereits ausführlich beschrieben worden ist, verzichten wir auf eine genaue Wiedergabe der Beschreibung. Die Aufwärmungs- und Abkühlungsgeschwindigkeiten waren absichtlich sehr gering gewählt. Sie betrugen im Mittel 2° C pro Minute bei 100° C, sodass auch durch sehr minime thermische Effekte (Kristallisationswärme, Umwandlungswärme) hervorgerufene Unregelmässigkeiten (Verzögerungen) in der Abkühlungskurve deutlich erfasst werden konnten, und zwar auch für relativ geringe Substanzanteile.

Die Thermometer wurden mit Hilfe von zwei von der Eidg. Münz- und Masswerkstätten in Bern kontrollierten Thermometern geeicht. Die Substanzen wurden auf 1 mg genau abgewogen und dann gut gemischt. Grössere Kristalle wurden vorher zerkleinert. Nach Einbringen des Gemisches in die Schmelzröhre wurde langsam und gleichförmig erhitzt. Dabei untersuchten wir die Erhitzungskurve daraufhin, ob sich Verzögerungen zeigten. Letztere umgrenzen ungefähr das Gebiet, in dem sich in der Abkühlungskurve die Haltepunkte finden müssen. Das Erhitzen wurde jeweils beim Klarwerden der Schmelzen abgebrochen, sodass letztere nie wesentlich höher als einige Grad über den ersten Erstarrungspunkt erhitzt wurden.

Schon vorher versuchten A. L. Bernoulli und P. Lotter[44] in einer Atmosphäre von reinem Stickstoff zu arbeiten, um jedwelche

Oxydation durch den Luftsauerstoff auszuschliessen. Diese Schutzmassnahme erwies sich aber als überflüssig, da der ständig über dem Gemisch lagernde Dampf dieses hinreichend vor Oxydation schützt.

Sublimationstendenzen begegneten wir mit dem einfachen Hilfsmittel, das Schmelzrohr 3—4 cm über das Heizgefäss hinausragen zu lassen. Kontrollversuche ergaben Verlustmengen, die in Anbetracht ihrer Kleinheit im Vergleich zum Gesamtgewicht vernachlässigt werden dürfen.

Die Tabellen und Schmelzdiagramme enthalten nur die bereits korrigierten Werte als Mittel von mindestens zwei, meistens jedoch von mehr Erwärmungs- und Abkühlungsversuchen.

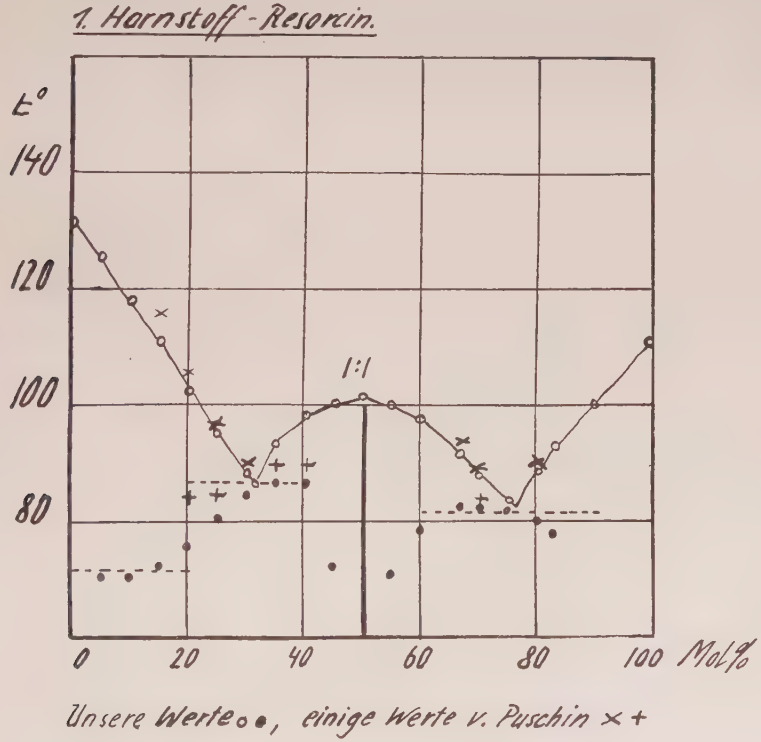
1. Harnstoff Resorcin.

N. A. Puschin und D. König[17] veröffentlichten im Jahre 1928 eine Arbeit über „Das Gleichgewicht in binären Systemen, die als eine Komponente Harnstoff enthalten". Darunter befindet sich u. a. das System Harnstoff-Resorcin. Wir haben die Untersuchung des Systems nochmals aufgegriffen und die Zahlen von Puschin und König einer Prüfung unterzogen. Nach sorgfältiger Durcharbeitung ergaben sich teilweise leicht abweichende Werte.

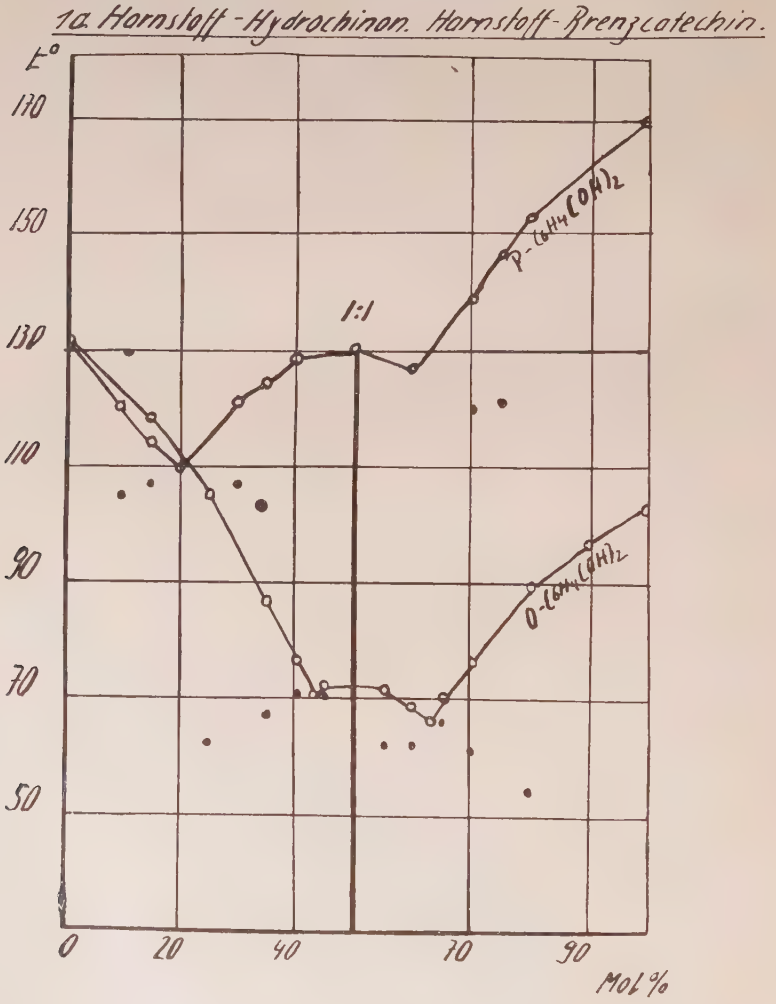
Mol %	0	5	10	15	20	25	30	31,5	35	40	45	50
t_1^0 u. Werte	132	125,5	118	111	103	96	88,5	87	94	98,5	100	101
t_1^0 Puschin	132			116	106	96,5						101
t_2^0 u. Werte	—	*71*	*71*	*72,5*	*76*	*81*	*85*	*87*	*87*	*87*	*72,5*	
t_2^0 Puschin					*85*	*85*	*90*		*90*	*90*		
Mol %	55	60	66,6	70	75	76	80	83	90	95	100	
t_1^0 u. Werte	100	97,5	92	88,5	83,5	82,6	89	93	100	105	111	
t_1^0 Puschin			93	89			90		100		111	
t_2^0 u. Werte	*71*	*79*	*82,5*	*82,6*	*82,6*	*82,6*	*80*	*78*	—	–	—	
t_2^0 Puschin		*79*	*83*	*83,5*	*84*	*80*	*80*					

Tab. 1

Das Gleichgewichtsdiagramm dieses Systems besteht aus drei charakteristischen Abschnitten, die zwei ausgesprochenen Eutektika und einer durch ein offenes Maximum gekennzeichneten Verbindung entsprechen (Fig. 1). Das Maximum liegt genau bei 101° C und entspricht einem äquimolekularen Verhältnis der beiden Komponenten. Dies deutet auf die Ausscheiduug einer Verbindung von der Zusammensetzung CO $(NH_2)_2$.m-$C_6H_4(OH)_2$ in fester Form hinweist, wobei aber auf je ein Molekül Harnstoff nur ein Molekül Resorcin kommt. In Anbetracht der Zweiwertigkeit des Resorcius tritt der Harnstoff als zweiwertige Base auf und die Verbindung ist ein Karbamidresorcinat, das bei 101° C schmilzt. Unsere Messungen ergaben zwei tiefer liegende eutektische Punkte. Der eine davon liegt bei 31 Molprozent Resorcin und 87° C, der andere bei 76 Molprozent Resorcin und 82,6° C.



Die Tatsache, dass die zweiten Haltepunkte nur in einem kleinen Intervall bei den eutektischen Temperaturen, sonst aber tiefer liegen, kann bei der einigermassen typischen Stetigkeit ihres Verlaufs nicht etwa ihre Ursache in starken Unterkühlungen der Schmelzen haben. Wir vermuten eher, dass zwischen der Harnstoffordinate und dem ersten Eutektikum entweder ein zweites Eutektikum oder eine zweite Verbindung mit dem Schmelzpunkt



70—72° besteht. Ein analoger, aber immerhin ausgeprägter Fall ergibt sich mit der Mischung Sulfoharnstoff-Resorcin, wie wir später zeigen werden. Auch Puschin fand bei 15 Molprozent Resorcin einen zweiten Haltepunkt von 72° C.

Zum Vergleich bringen wir noch die Diagramme von Harnstoff-Brenzcatechin[28] und Harnstoff-Hydrochinon[16] (Fig. 1 a).

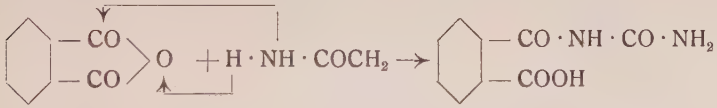
2. Harnstoff-Phthalsäureanhydrid.

Auf den ersten Blick möchte es scheinen, dass das Gleichgewichtsdiagramm der Mischungen von Harnstoff-Phthalsäureanhydrid ähnlich zusammengesetzt sei wie das vorhergehende. Der prinzipielle Unterschied zeigt sich aber darin, dass nicht nur eine durch Hauptvalenzen gesicherte Verbindung (Phthalursäure), sondern ausserdem auch ein unter Abspaltung von Sekundärprodukten entstehender Körper (Phthalimid) berücksichtigt werden muss.

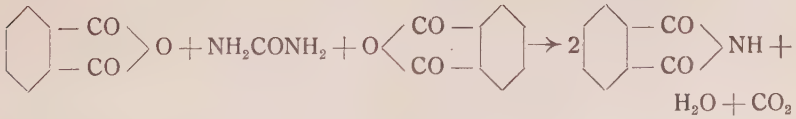
Zur bequemen Betrachtung teilen wir das System in die drei Abschnitte I., II., III.

Zunächst wollen wir aber auf die beim Zusammenschmelzen von Harnstoff und Phthalsäureanhydrid erfolgenden Umsetzungen hinweisen: Es erfolgt

a) Unterhalb ca 160° C Bildung von Phthalursäure:



b) Oberhalb ca. 160° C. direkte Bildung von Phthalimid:



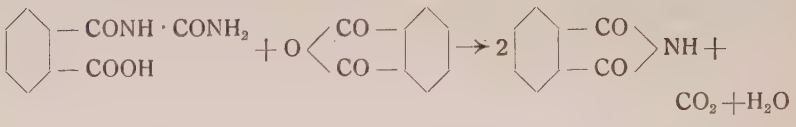
c) als Zwischenreaktion

primär: Bildung von Phthalursäure,

sekundär: Zersetzung derselben (durch Steigerung der Temperatur) nach den Gleichungen:

1.

2.



Da nun die Schmelzpunkte unserer Mischungen alle über 120° C, ein sehr grosser Teil aber über 160° C liegen, ist es klar, dass das resultierende Schmelzpunktdiagramm wegen der möglichen erwähnten Umsetzungen und Substanzabspaltungen (NH_3, CO_2, H_2O) lückenhaft, resp. zusammenhanglos sein muss.

Abschnitt I.

Dieser Abschnitt wird wohl einem thermischen Gleichgewicht zwischen Harnstoff und Phthalursäure mit einfachem Eutektikum entsprechen. Daraufhin weisen insbesonders auch die eindeutigen eutektischen (zweiten) Haltepunkte.

Abschnitt II.

Dieser Abschnitt gibt uns das Bild für Mischungen von Phthalsäureanhydrid einerseits und Phthalimid anderseits mit Harnstoff. Wir beobachten ein Schmelzpunktemaximum beim Molverhältnis 1 Harnstoff zu 2 Anhydrid.

Die Erstarrungstemperatur dieses Maximums (231° C) liegt allerdings um 7° tiefer als diejenige des reinen Phthalimids. Wir führen diese Tatsache auf Sekundärreaktionen zurück, welche die Ursache für die spurenweise Verunreinigung des Phthalimids sein dürften. Auch dieses System (Phthalimid-Phthalsäureanhydrid) weist ein an sich sehr einfaches eutektisches Diagramm auf, das jedoch in Anbetracht der wesentlich unter 160° C liegenden Erstarrungstemperaturen um das Eutektikum wiederum nicht vollständig dem System Phthalimid-Phthalsäureanhydrid entsprechen kann. Dieses könnte lediglich im oberen, gegen Phthalimid zustrebenden Kurven-

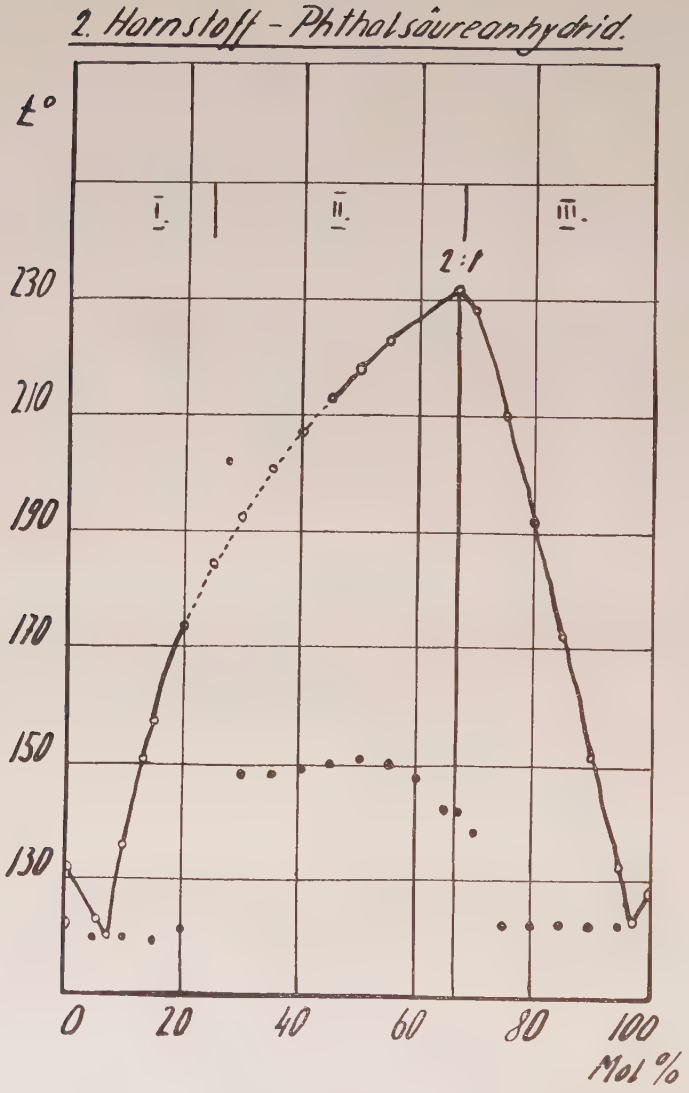
teil liegen. Den unteren muss man aus naheliegenden Gründen dem Mischungspaar Phthalursäure-Phthalsäureanhydrid zuteilen. (Die Schmelzen wurden nie mehr als einige Grad über dem ersten Haltepunkt erhitzt.)

Der mittlere Abschnitt II zwischen dem eutektischen Punkt Harnstoff-Phthalursäure und dem Maximum für Phthalimid deutet auf gewisse Komplikationen. Wir erkennen sie sowohl aus dem Verlauf der Hauptkurve als auch aus dem Vorhandensein eines ganz ausgesprochenen zweiten Haltepunktes bei ca. 148—150° C und auch aus der Tatsache der mehr oder weniger starken Abspaltung von NH_3 bezw. H_2O und CO_2. Wir verbinden deshalb vorsichtigerweise in der Figur 4 die beiden Hauptäste nur durch eine punktierte Linie, weil die gefundenen Werte nur insofern reproduzierbar sind, als man die Schmelzen stets um den gleichen Betrag über den ersten Haltepunkt erhitzt und jegliches Überhitzen vermeiden muss.

Die Bildung der Phthalursäure steht über jedem Zweifel. Daher müsste eigentlich gemäss Gleichung a) beim Molverhältnis 1 : 1 ebenfalls ein Maximum zu erkennen sein. Da dieses aber durch die thermische Zersetzung der Phthalursäure und durch direkte Bildung von Phthalimid aus Harnstoff (Gleichung b) überlagert wird, und da vielleicht auch der an sich unbekannte Schmelz-

Mol %	0	5	6,6	10	13	15	20	25	30	35	40	45	50
t_1^0	132	122	120	135,5	150	157	173,5	184	192,5	200	207	212,5	217,5
t_2^0	—	*120*	—	*120*	—	*119,5*	*121*	—	*148*	*148*	*149*	*150*	*151*
Mol %	55	60	65	66,6	70	75	80	85	90	95	97,5	100	
t_1^0	222,5	227	230	231	228	210	191,5	172	151	132,5	122,75	128	
t_2^0	*150*	*147,5*	*142*	*142*	*138,5*	*122,5*	*122,5*	*122,5*	*122,5*	*122,5*	*122,7*	—	

Tab. 2



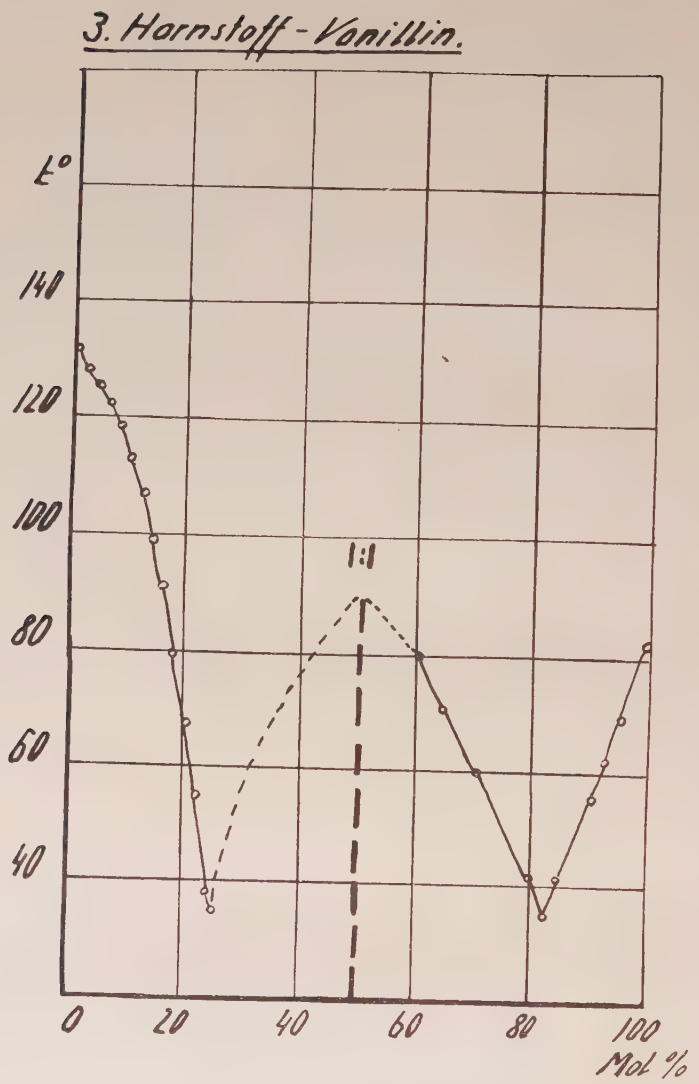
punkt der Phthalursäure relativ niedrig liegt, lässt sich dieser nur andeutungsweise aus dem Verlauf der Kurve und dem Vorhandensein eines über einem grossen Mischungsbereich bestehenden Haltepunktes erkennen.

Wir glauben nämlich, dass sich bei den zweiten Haltetemperaturen ein eutektisches Gemisch von Phthalursäure und Phthalimid verfestigt, dessen eutektische Temperatur bei ca. 150° C liegt. Dass der von uns gefundene Höchstwert dieser zweiten Schmelzkurve nur zufällig sei, dürfte wegen der wiederholten und stets das gleiche Ergebnis zeitigenden Versuche als unwahrscheinlich angesehen werden. Dass es sich aber um Phthalsäure handelt, dürfte daraus hervorgehen, dass mit zunehmendem Anhydridgehalt der Mischungen die Zeitintervalle, während denen die Haltepunkte zu beobachten sind, stetig abnehmen, indem ja mit steigendem Anhydridgehalt der Gehalt an Phthalursäure, bezw. die Menge des entstehenden Eutektikums abnimmt.

Wenn man also bei dem soeben besprochenen System auch nicht gerade ein eindeutiges Gleichgewichtsdiagramm vor sich hat (sowohl erste als auch zweite Haltepunkte hängen wesentlich von der maximalen Temperatur des Schmelzens ab), so gibt es doch einen interessanten Einblick in die an sich komplizierten Verhältnisse. Zur weiteren Klarlegung müsste man die Schmelzdiagramme der Mischungen Phthalursäure-Phthalsäureanhydrid und Phthalimid-Phthalsäureanhydrid, sowie die Kinetik des thermischen Zerfalls der Phthalursäure mit einbeziehen.

Mol %	0	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20	22
t_1^0	132	128,5	126	122,5	118,5	113	107	99,5	91	79,5	67,5	55
t_2^0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Mol %	24	25	60	64	70	80	82	84	90	92	95	100
t_1^0	38	35	80	70	60	42	35	42	55,5	62	69	82
t_2^0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Tab. 3



3. Harnstoff-Vanillin.

Das System Harnstoff-Vanillin lässt sich nicht vollständig durchmessen. Die Schmelze ist im Bereich von 26—59 Molprozent Vanillin derart zähflüssig, dass kein Schmelzpunkt mehr ermittelt werden kann. Die Erstarrungsgeschwindigkeit ist in diesem Bereich

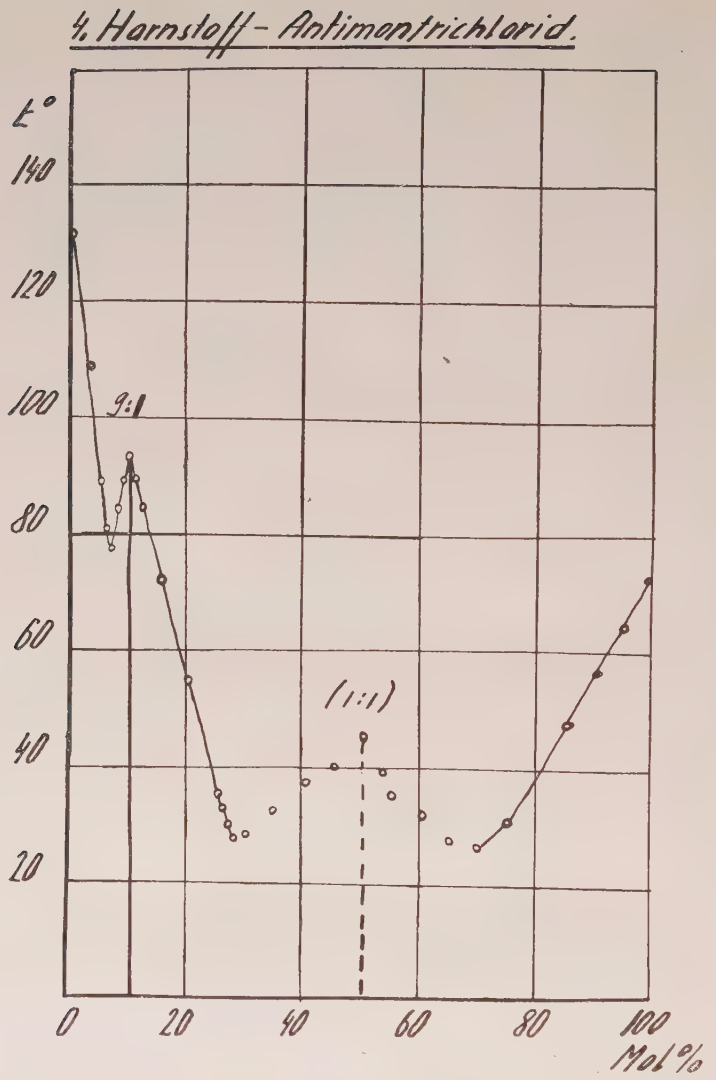
viel zu gering, um sich auch nur durch einen angedeuteten Knick in der Abkühlungskurve erkennen zu geben. Die erhaltenen Werte (Fig. 3) lassen jedoch den Schluss zu, dass es sich hier wie beim System Harnstoff-Resorcin um ein ähnliches mit drei Ästen handelt, das durch zwei Eutektika und ein Maximum gekennzeichnet ist. Leider konnten wir wegen der grossen Zähflüssigkeit der Schmelzen bei den tieferen Temperaturen auch keine zweiten Haltepunkte ausfindig machen, sodass genaue Rückschlüsse auf die Art der Reaktionen nicht gezogen werden können. Immerhin scheinen aber Eutektika, sowie eine äquimolekulare Verbindung sehr wahrscheinlich zu sein. Der gestrichelte Teil der Kurve soll den von uns vermuteten Verlauf andeuten.

4. Harnstoff-Antimontrichlorid.

Die Durchmessung dieses Systems machte ebenfalls infolge der grossen Viskosität der Schmelzen, besonders im Gebiet von 30—70 Molprozent Antimontrichlorid, einige Schwierigkeiten. Zuerst finden wir (vgl. Fig. 4) nach einem steilen Abstieg der Kurve von 132° C auf 57,5° C ein Eutektikum bei 7 Molprozent Antimontrichlorid. Sodann folgt ein steiler Aufstieg bis zu einem Maximum

Mol %	0	3	5	6	7	8	9	10	11	12	15	20	25	26	27	28
t_1^0	132	109	89	81	77,5	84,5	89,5	93,5	89	84,5	72	54,5	35	33	30	27,5
t_2^0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Mol %	30	35	40	45	50	53	55	60	65	70	75	80	85	90	95	100
t_1^0	28,5	32,5	37,5	40	45	39,5	35	31,5	27,5	26,5	30,5	39,5	47,5	56	64,5	72,5
t_2^0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Tab. 4



von 93,5° C bei 10 Molprozent Antimontrichlorid (Molverhältnis 1 : 9). Die Kurve fällt nun ziemlich linear bis zu einem Eutektikum bei 28 Molprozent und 27,5° C. Von hier aus verläuft sie gerade bis zum Maximum bei 45° C und 50 Molprozent Antimontrichlorid. Das zweite Eutektikum finden wir bei 70 Molprozent Antimon-

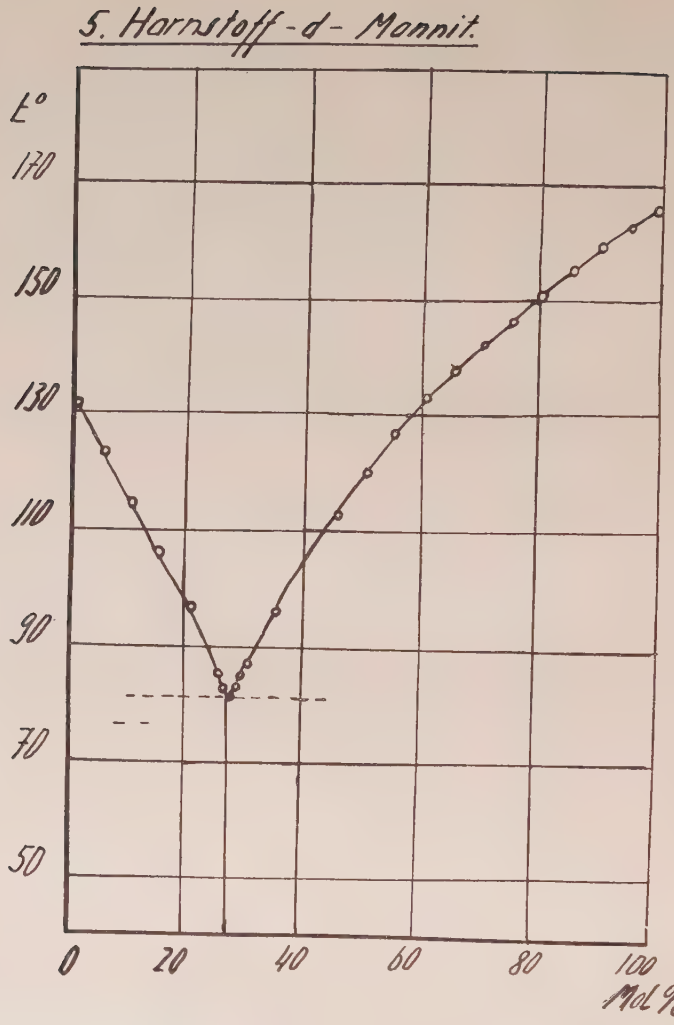
trichlorid und 27 ° C. Von hier weg führt die Kurve in fast gerader Linie bis zum Endpunkt bei 73 ° C (Smp. des $SbCl_3$). Zweite Haltepunkte konnten wegen der Viskosität der Schmelzen bei den tiefen Temperaturen nirgends ermittelt werden. Die Punkte im Bereich von 30—70 Molprozent Antimontrichlorid können nicht mit absoluter Bestimmtheit angegeben werden. Jeder Punkt entspricht einem Mittelwert von mindestens zehn Versuchen. Dazu kommt als Kontrolle die Kristallisationsdauer. Bei der Verbindung mit dem Molverhältnis 1 : 1 und dem Schmelzpunkt von ca. 45 ° C wird es sich wohl um eine Anlagerung (Doppelkristall) mit einschliesslicher Nebenvalenzbindung handeln. Irgend eine Zersetzung oder Abspaltung von NH_3, HCl oder H_3O wurde nicht beobachtet.

5. Harnstoff-d-Mannit.

Das Zustandsdiagramm Harnstoff-d-Mannit (Fig. 5) besteht aus zwei Ästen, welche sich in einem offenbar eutektischen Punkte schneiden. Dieser liegt bei 81 ° C und bei der Konzentration von 27 Molprozent Mannit. Die zweiten Haltepunkte waren nicht zu bestimmen, wahrscheinlich weil die in den unteren Temperaturbereichen bestehende hohe Viskosität die Kristallisationsgeschwindigkeit beein-

Mol %	0	5	10	15	20	25	26	27	28	30	35	40	45
t_1^0	132	123,5	114,5	106,5	97	85,5	83	81	83	87	96	105,5	113
t_2^0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Mol %	50	55	60	65	70	75	80	85	90	95	100		
t_1^0	120,5	127,5	133	138	143	147	151	155,5	159,5	163,5	166,5		
t_2^0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		

Tab. 5



trächtigt. In diesem System bilden demnach die Komponenten im festen Zustand nur mechanische Mischungen, was wir auch aus der Tatsache schliessen, dass die Schmelzkurven stetig und ohne Abnormität verlaufen und dass auch keinerlei Reaktionen zwischen den beiden Substanzen erkennbar sind.

6. Harnstoff-d-Sorbose.

Dieses Zustandsdiagramm (Fig. 6) zeigt grosse Ähnlichkeit mit demjenigen des Harnstoff-Mannit. Wir finden ebenfalls ein System mit zwei Ästen, die sich im eutektischen Punkt bei 15° C und 30 Molprozent Sorbose begegnen. Ein zweiter Haltepunkt war auch in diesem System nicht zu ermitteln. Dafür dürfte auch hier, ähnlich wie im System Harnstoff-Mannit, die sehr grosse Viskosität der Schmelze verantwortlich sein.

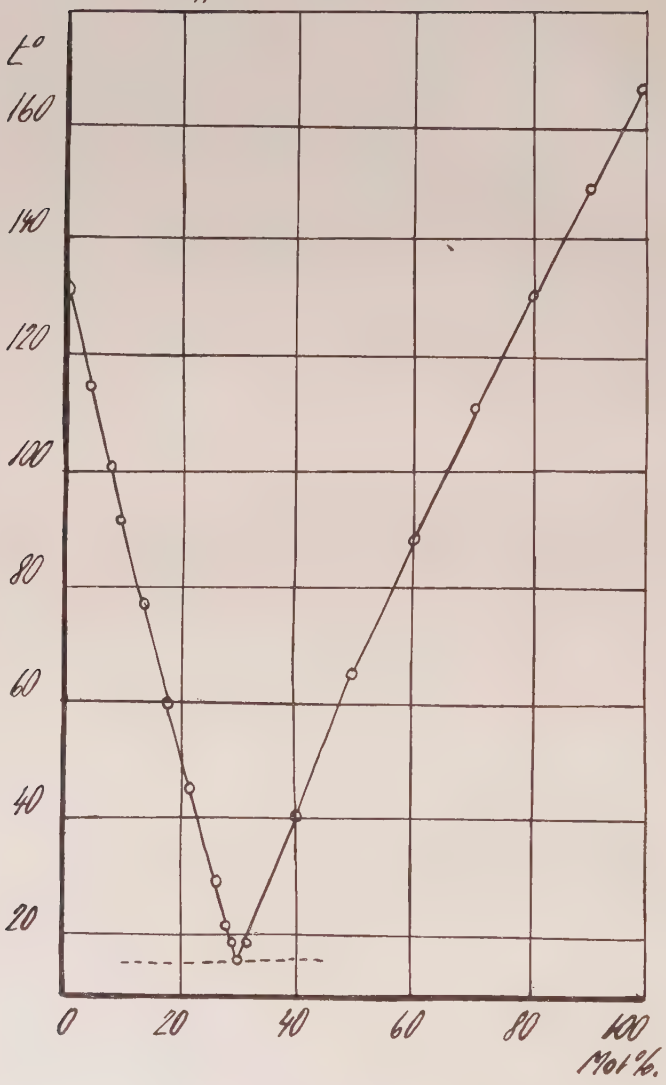
Von besonderer Wichtigkeit ist es beim Durchmessen dieses Gleichgewichtsdiagramms, dass die Schmelzen auf keinen Fall auch nur um wenige Grade überhitzt werden, da sich sonst NH_3, CO_2 und H_2O abspaltet, unter Umwandlung der Mischung in eine braune schmierige Masse, bei deren weiterer Untersuchung es unmöglich wird, auch nur den geringsten Anhaltspunkt in der Erstarrungskurve zu finden.

Das Zustandekommen eines eutektischen Gemisches zwischen Harnstoff und d-Sorbose ist also nur unter oben erwähnter Bedingung möglich. Die Stetigkeit des Kurvenverlaufs, sowie die Dauer der eutektischen Kristallisation zeigen, trotzdem die zweiten Haltepunkte gänzlich fehlen, dass die Komponenten in festem Zustande nur mechanische Mischungen bilden können.

Mol %	0	4	8	10	14	18	22	26	28	29
t_1^0	132	114,5	99,5	91	76,5	59,5	44,5	28	21	13
t_2^0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Mol %	30	31	33	40	50	60	70	80	90	100
t_1^0	15	28	21	40	64,5	88	110	130	148	166
t_2^0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	

Tab. 6

6. Harnstoff-d-Sorbose.

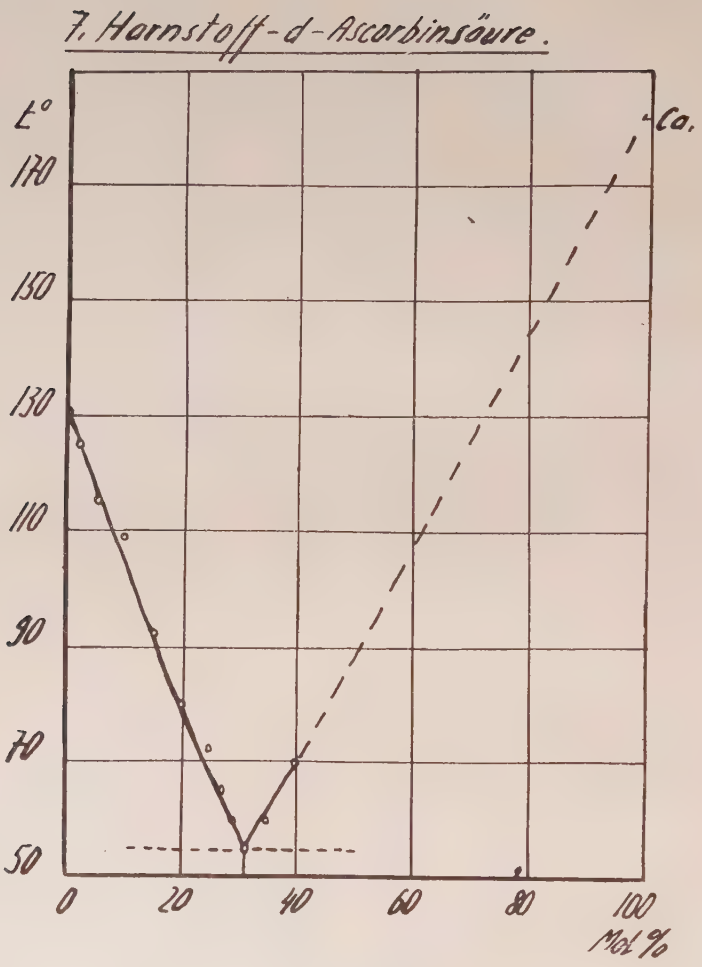


7. Harnstoff-d-Ascorbinsäure.

Das Gleichgewichtsdiagramm dieses Systems (Fig. 7) konnte nicht vollständig durchgemessen werden. Nur der Harnstoffordinate benachbarte Kurvenast konnte genau aufgenommen werden, ebenso einige Punkte im eutektischen Gebiet. Bei Mischungen mit mehr als 40 Molprozent d-Ascorbinsäuregehalt konnten wir jedoch keine auch nur annähernd genaue Messung ausführen, denn mit zunehmendem d-Ascorbinsäuregehalt tritt, trotz peinlichster Vermeidung selbst der minimsten Überhitzung, eine Reaktion unter NH_3-, CO_2- und H_2O-Abspaltung auf. Der totale Zerfall, der bei dem wesentlich stabileren d-Mannit nicht zu befürchten ist, und der bei der d-Sorbose durch Geschicklichkeit im Erhitzen zu vermeiden war, ist hier unabwendbar. Es ist immerhin interessant, dass sowohl der sechswertige Alkohol (Mannit), wie auch die Hexose und die d-Ascorbinsäure weitgehend ähnliche Schmelzdiagramme liefern (wobei wir natürlich bei der Betrachtung des Systems Harnstoff-d-Ascorbinsäure nur den Bereich von 0—40 Molprozent Ascorbinsäure betrachten dürfen). Hieraus dürfen wir wohl auf gewisse Analogien im gesamten Verhalten schliessen, Analogien, die erst näher untersucht werden müssten.

Mol %	0	2	5	10	15	20	25
t_1^0	132	125,5	115,5	109	92,5	80	73,5
t_2^0	—	—	—	—	—	—	—
Mol %	27	29	31	34	35	40	100
t_1^0	65	60	55	57,5	60	70	ca. 182
t_2^0	—	—	—	—	—	—	—

Tab. 7


7. Harnstoff-d-Ascorbinsäure.
L°
170
150
130
110
90
70
50
Co.
0
20
40
60
80
100
Mol %

8. Harnstoff-p-Chlorphenol.

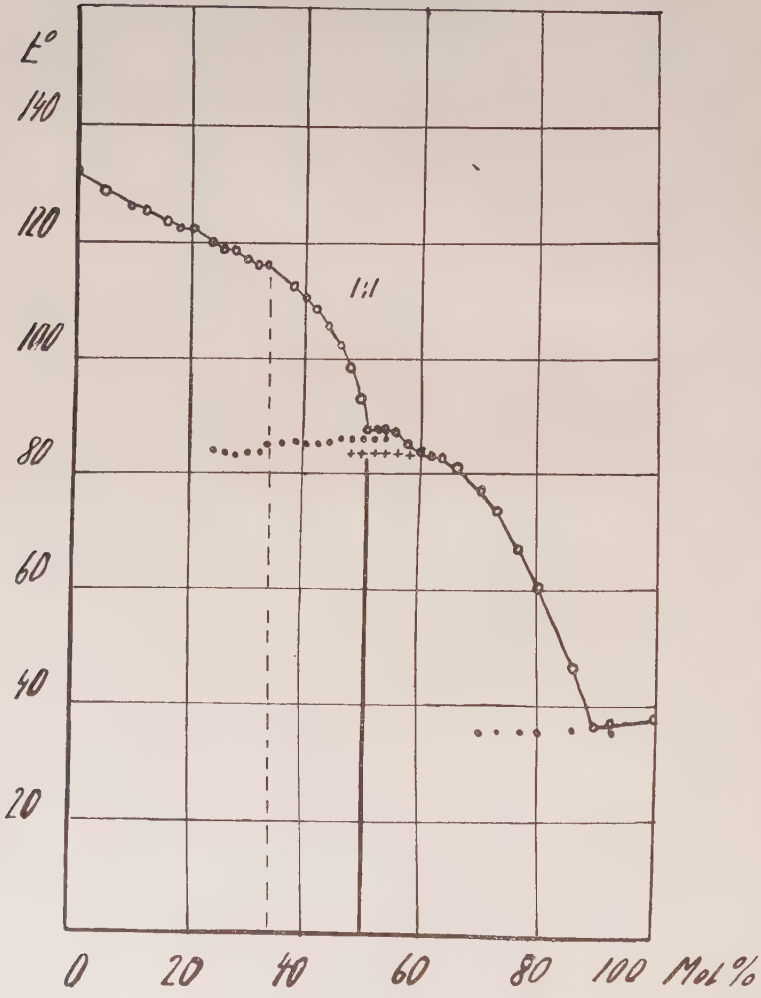
Bei diesem System (Fig. 8) können wir mit Sicherheit eine Verbindung und ein ausgesprochenes Eutektikum bei 90 Molprozent und 35,7 ° C feststellen. Der Verlauf der Kurve ist keineswegs glatt, sondern es treten bei 20—33,3, sowie bei 60 Molprozent Knicke auf. Auch die Beobachtung der eutektischen Punkte zeigt uns, dass etwas vor sich geht. In Anbetracht dessen, dass die Knicke nicht gerade deutlich ausgeprägt sind, möchten wir bei den entsprechenden Zusammensetzungen nicht mit Sicherheit auf die Existenz von Verbindungen schliessen, sie aber für wahrscheinlich halten.

Vergleichsweise bringen wir das System Harnstoff-Phenol, das einen sehr ähnlichen Verlauf zeigt (Fig. 8a). Als Hinweis darauf, dass sich um 50 Molprozent etwas abspielt, betrachten

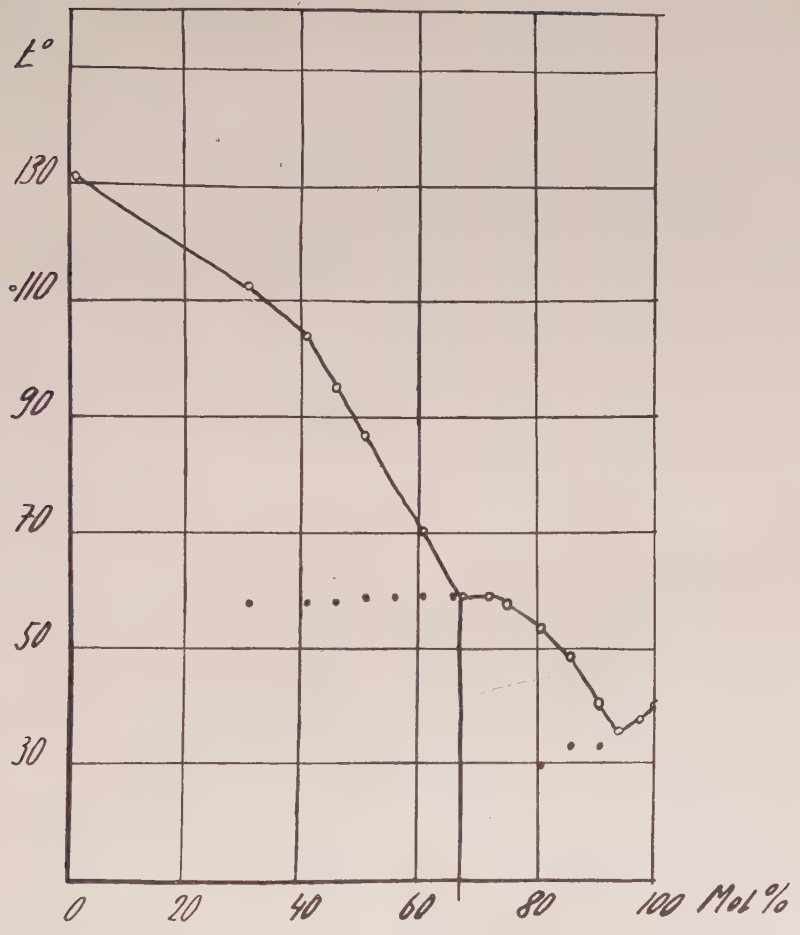
Mol %	0	5	10	12	16	18	20	24	26	28	30
t_1^0	132	128	125,5	124,5	123	122	122	119,5	128,5	118	116,5
t_2^0	—	—	—	—	—	—	—	*83,5*	*83*	*82,5*	*83,5*
Mol %	32	33,3	38	40	42	44	46	48	50	51	54
t_1^0	115,5	115,5	112	110	108	105	102	98	92,5	87	87
t_2^0	*83*	*84,8*	*85*	*84,8*	*84,8*	*85*	*85,5*	*85,5* *83*	*84,5* *83*	*87* *83*	*84,5* *83*
Mol %	56	58	60	62	64	66	70	80	90	93	100
t_1^0	36,5	84,5	83	82 5	82	80,5	76,5	60	35,7	36,2	37
t_2^0	*83*	*83*	*83*	—	—	—	*35*	*35*	*35,7*	*35,5*	—

Tab. 8

8. Hornstoff - p - Chlorphenol.



8a. Harnstoff - Phenol.



wir die veränderte Lage der eutektischen Punkte. Dazu kommt, dass Puschin und König zwischen 45 und 50 Molprozent eine stark verlängerte Kristallisationsdauer fanden, einen Punkt, den sie allerdings nicht näher untersuchten.

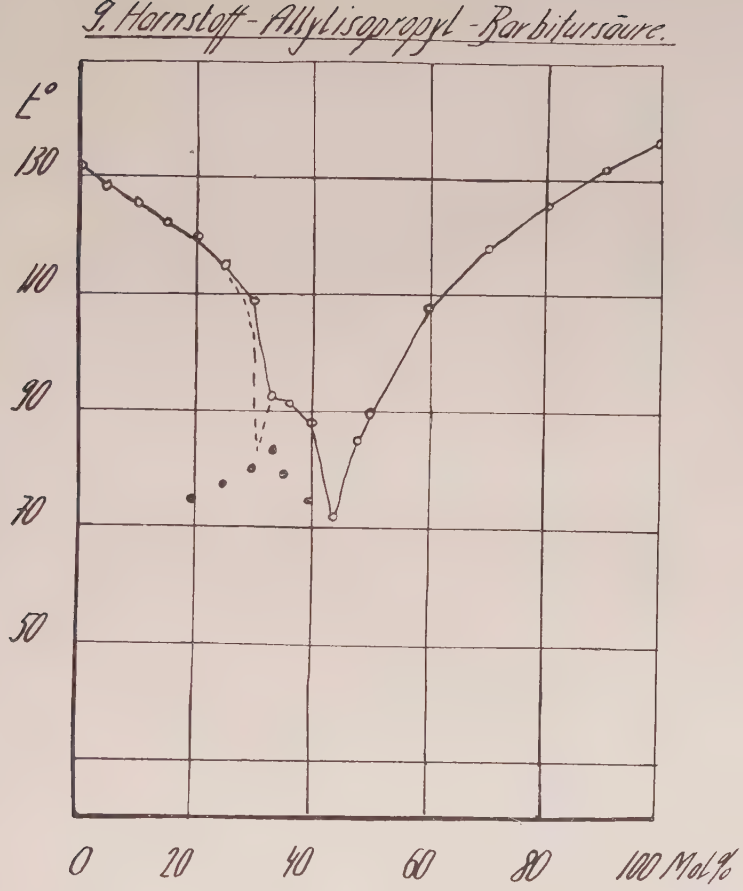
Mol %	0	5	10	15	20	25	30	33,3	36
t_1^0	132	128,5	125,5	122	119,5	116	109	92,5	91,5
t_2^0	—	—	—	—	*75*	*77,5*	*80*	*83*	*79,5*
Mol %	40	44	48	50	60	70	80	90	100
t_1^0	88	72	85	90	108	118,5	126	132,5	137
t_2^0	*75*	*72*	—	—	—	—	—	—	—

Tab. 9

9. Harnstoff-Allylisopropyl-Barbitursäure.

Im Gleichgewichtsdiagramm (Fig. 9) können wir drei Äste und ausserdem ein ausgeprägtes Eutektikum feststellen. Letzteres liegt bei 72° C und 44 Molprozent Allylisopropyl-Barbitursäure. Die Schmelzpunktkurve erfährt bei 33 Molprozent einen starken Knick. Wir vermuten, dass in diesem Bereich ein verstecktes Maximum, entsprechend einer Verbindung im Verhältnis 1 : 3, vorliegt.

Wenn wir nämlich die Kurve bei 31 Molprozent gegen den obersten eutektischen Punkt hin verlängern, so tritt das von uns angenommene Maximum bei 33 Molprozent deutlich hervor. Wir zeigen den Verlauf der Kurve gemäss unserer Annahme punktiert.


9. Harnstoff - Allylisopropyl - Barbitursäure.
t°
130
110
90
70
50
0
20
40
60
80
100 Mol %

10. Sulfoharnstoff-Resorcin.

11. Sulfoharnstoff-Brenzcatechin.

12. Sulfoharnstoff-Hydrochinon.

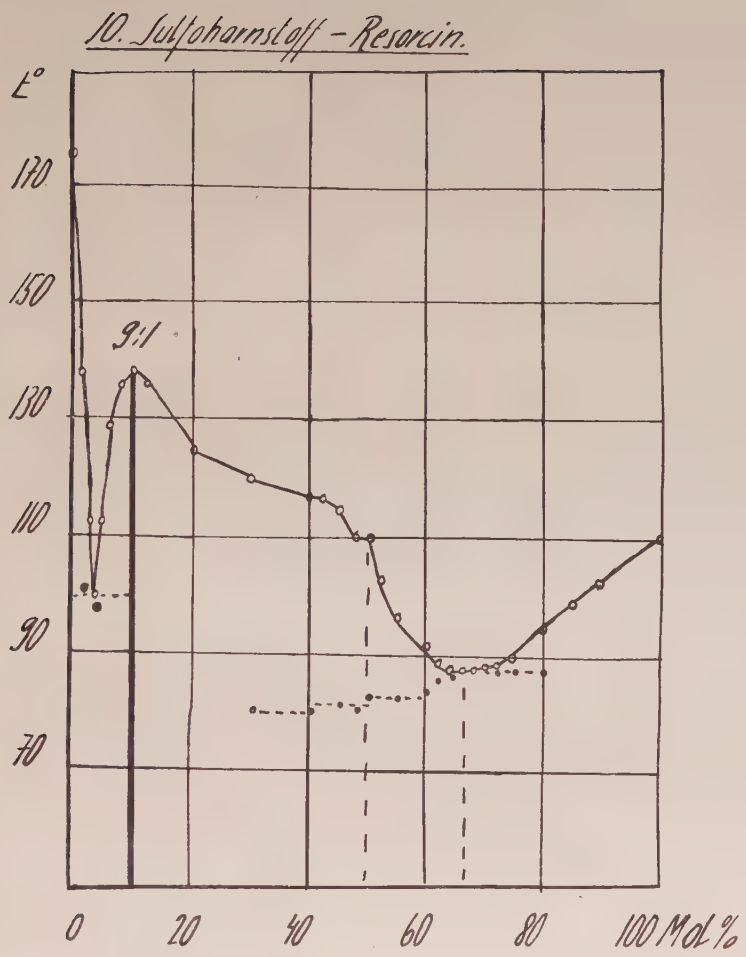
Da die Schmelzpunktskurven dieser drei Systeme typisch ähnlich verlaufen, möchten wir die gemeinsam auftretenden, charakteristischen Punkte zusammen besprechen.

Bei diesen Gleichgewichtsdiagrammen tritt augenfällig der starke Gang im Verlauf der Kurve, die den Schmelzpunkt in Abhängigkeit der Substanzmenge festsetzt, hervor. Bei allen drei Gleichgewichtsdiagrammen beobachten wir bei 10 Molprozent eine Verbindung, deren Schmelzpunkt stark heruntergesetzt wird, falls eine Komponente im Überschuss vorhanden ist.

Hingegen zeigt sich, dass bei der Verbindung 1 : 2 kein ausgesprochenes Maximum zu beobachten ist, sondern ein flaches Minimum über einen Bereich von ca. 3 %. Auf Grund von Vergleichen mit Metallsystemen könnte man annehmen, dass ein flaches Zwischenmaximum vorliegt. Auch bei Annahme der letzteren Deutung ist es noch immer auffällig, dass bei der ersten Verbindung (bei 10 Molprozent) ein ausgeprägtes Maximum mit starkem Abfall nach beiden Seiten zu beobachten ist, währenddem bei der zweiten Verbindung, die Schmelzpunktserniedrigung, die durch Hin-

Mol %	0	1	2	3	4	6	8	10	12	20	30	40	42	45	48
t_1^0	176	138,5	113	100	113	129,5	136	138,5	136,5	125	120	117	117	115	110
t_2^0	—	—	*101*	—	*98*	—	—	—	—	—	*80,5*	*80,5*	—	*81,5*	*80,5*
Mol %	50	52	55	60	62	64	68,6	68	70	72	75	80	85	90	100
t_1^0	110	103	96,5	91,5	88,5	88	87,5	87,5	88	88,5	90,5	95	99	102,5	110,5
t_2^0	*82,5*	—	*82,5*	*83,5*	*85,5*	*86,5*	*87,5*	·	*87,5*	*87*	*87*	*87*	—	—	—

Tab. 10



zufügen der einen oder der anderen Komponente ausgelöst wird, ganz minimal wäre. Es ist möglich, dass im letzterwähnten Falle eine gegenseitige Ersetzbarkeit auch in der festen Verbindung teilweise vorliegt.

Das Vorhandensein von Knicken in der Kurve im Bereich von 20—60 Molprozent und zwar von Knicken bei 25 Molprozent im System Sulfoharnstoff-Hydrochinon, bei 40 und 50 Molprozent in den Systemen Sulfoharnstoff-Resorcin und Sulfoharnstoff-Brenz-

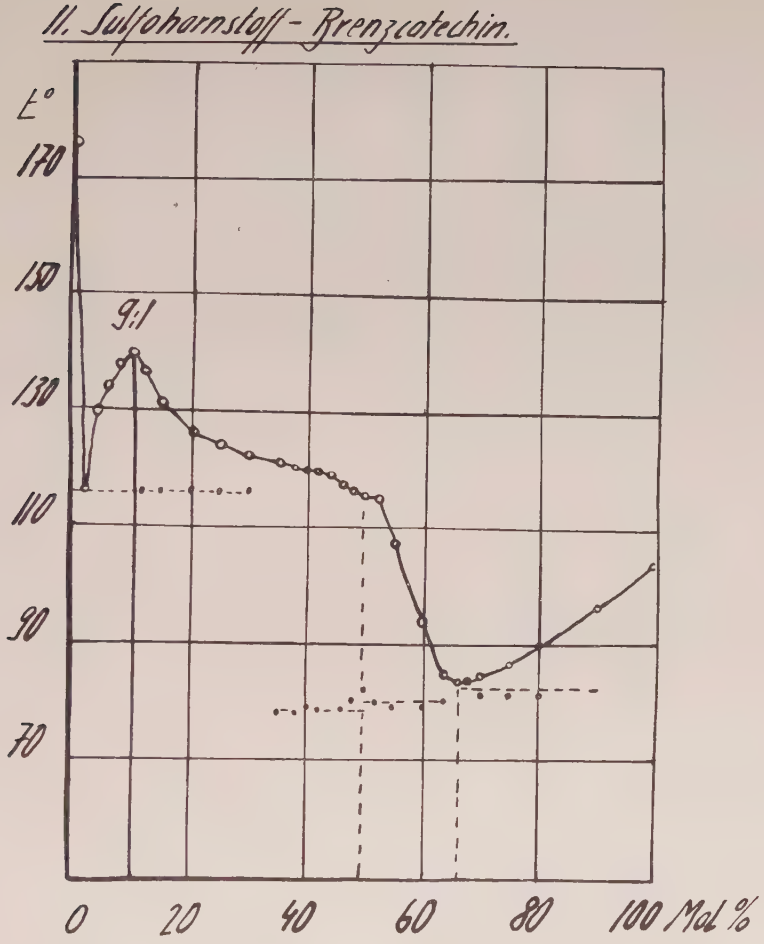
catechin, könnte dahin gedeutet werden, dass die Komponenten bei diesen Molverhältnissen Verbindungen eingehen. Der Verlauf der zweiten Haltepunkte würde diese Annahme unterstützen, jedoch möchten wir es vermeiden, mit Sicherheit darüber etwas aussagen zu wollen. Keiner der Knicke erscheint uns deutlich genug ausgeprägt.

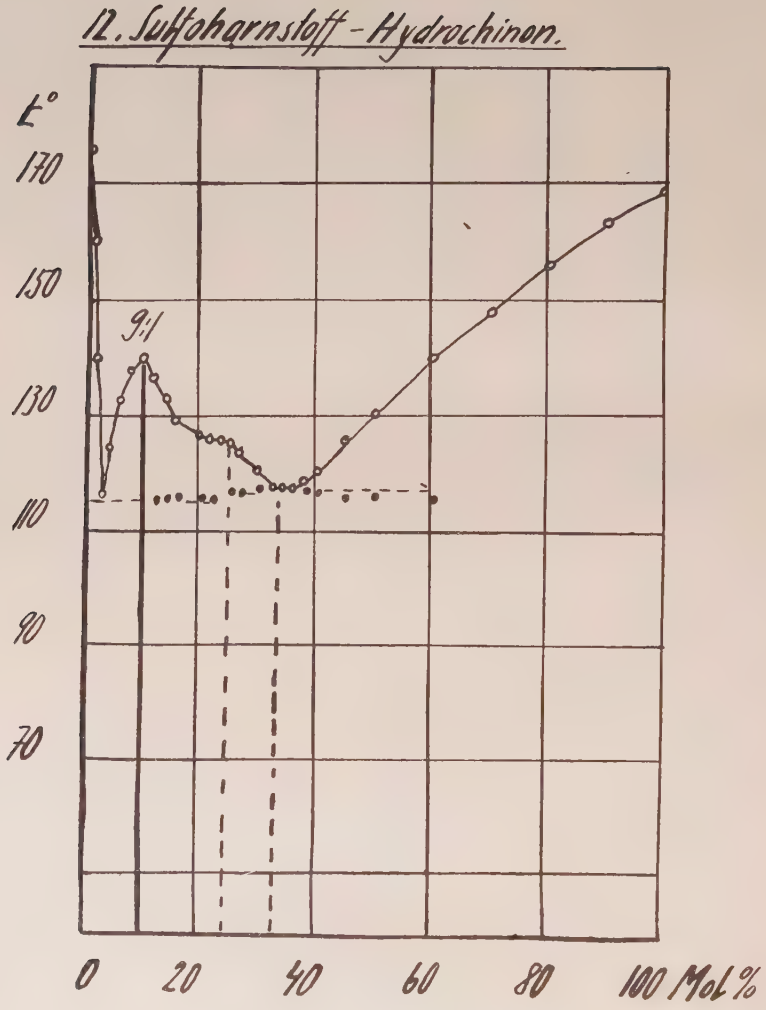
Mol %	0	2	4	6	8	10	12	15	20	25	30	35	38	40	42
t_1^0	176	116,5	130	134,5	138	140	137,5	131,5	126,5	124,5	122,5	121,5	120,5	120	120
t_2^0	—	—	—	—	—	—	*116,5*	*116,5*	*116,5*	*116,5*	*116,5*	*78,5*	*78,5*	*79*	*79*
Mol %	44	46	48	50	52	55	60	64	66,6	68	70	75	80	90	100
t_1^0	119,5	117,5	116,5	115,5	115,5	107,5	94	85	83,3	83,7	84,5	87	90	97	104
t_2^0	—	*79*	*80,5*	*82,5*	*80,5*	*79,5*	*79,5*	*80,5*	*83,3*	*83,3*	*81,5*	*81,5*	*81,5*	*81,5*	—

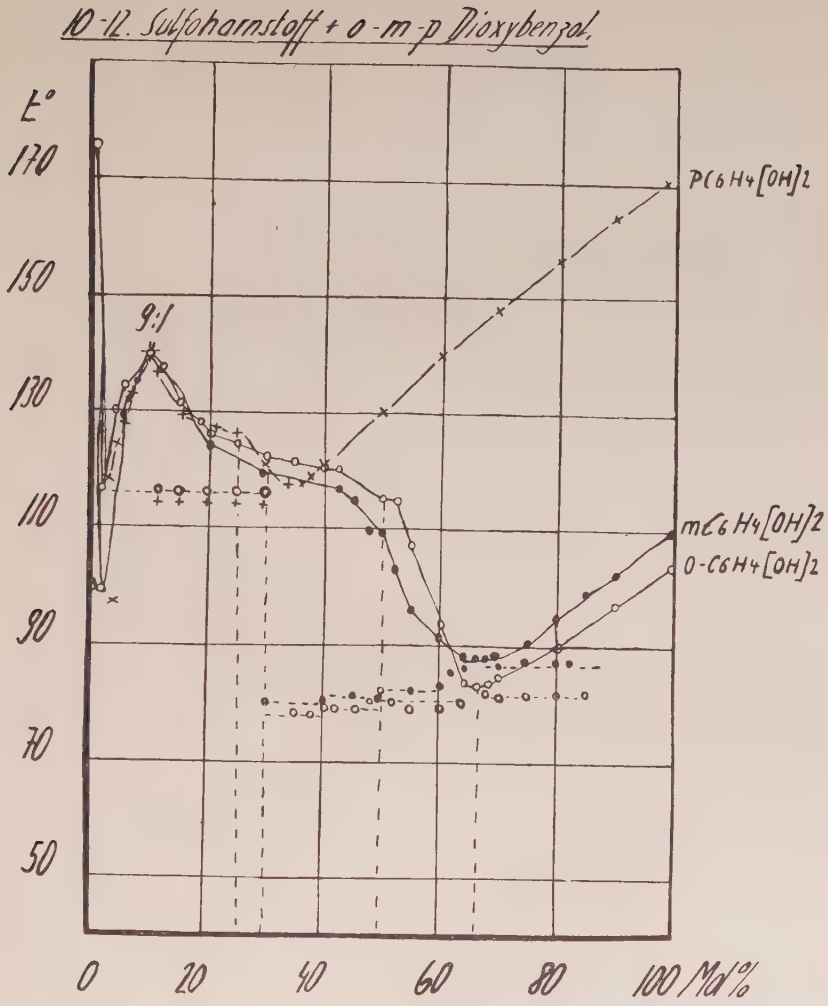
Tab. 11

Mol %	0	1	2	3	4	6	8	10	12	14	16	20	22	24	25
t_1^0	170	160	140	116,5	124,5	137,5	138	139,5	136,5	132,5	129	126,5	125,8	125,6	125
t_2^0	—	-	—	—	—	—	—		*115*	*115,5*	*115,5*	*115,5*	*115,5*	—	*117*
Mol %	27	30	33,3	35	36	38	39	40	45	50	60	70	80	90	100
t_1^0	123,5	120,5	117,5	117,5	117,5	118,5	119,5	120	126	130,5	140	148	156,5	164	170
t_2^0	*117*	*117,5*	*117,5*	*117,5*	*117,5*	*117,5*	*117,5*	*117*	*116,5*	*116,5*	*116*	—	—	—	-

Tab. 12


II. Sulfoharnstoff - Brenzcatechin.
E°
170
150
130
110
90
70
9:1
0
20
40
60
80
100 Mol %


12. Sulfoharnstoff - Hydrochinon.
t°
170
150
130
110
90
70
9:1
0
20
40
60
80
100 Mol %


10-12. Sulfoharnstoff + o-m-p Dioxybenzol.
E°
170
150
130
110
90
70
50
9:1
P C6 H4 [OH]2
m C6 H4 [OH]2
O-C6 H4 [OH]2
0
20
40
60
80
100 Mol %

Zusammenfassung.

Es wurden 12 Zweistoff-Diagramme, bei welchen als erste Komponente Harnstoff oder Sulfoharnstoff, als zweite Komponente ein organischer, in einem Falle auch ein anorganischer Körper gewählt wurde, durchgemessen.

Dabei zeigte es sich, dass folgende Molekülverbindungen gebildet wurden:

Harnstoff-Phthalsäureanhydrid	Molverhältnis	2 : 1
-Resorcin	„	1 : 1
-p-Chlorphenol	„	1 : 1
Sulfo-Harnstoff-Resorcin	„	9 : 1
-Hydrochinon	„	9 : 1
-Brenzcatechin	„	9 : 1
-Antimontrichlorid	„	9 : 1

Ebenso können wir bei folgenden Systemen mit grosser Sicherheit Molekülverbindungen annehmen:

Harnstoff-Vanillin	Molverhältnis	1 : 1
-Antimontrichlorid	„	1 : 1

In weiteren Systemen finden wir in der Erstarrungskurve weniger ausgeprägte, aber immerhin deutliche Anzeichen für das Auftreten von Molekülverbindungen:

Harnstoff-Allylisopropyl-Barbitursäure	Molverhältnis	3 : 1
Sulfoharnstoff-Resorcin	„	3 : 2, 1 : 2, 1 : 1
-Hydrochinon	„	3 : 1. 2 : 1
-Brenzcatechin	„	3 : 2, 1 : 1, 1 : 2

Dagegen wird mit Sicherheit festgestellt, dass in den Systemen

Harnstoff-Mannit
-d-Sorbose
-d-Ascorbinsäure

trotz gegenseitiger Löslichkeit der Komponenten keine Molekülverbindungen, sondern nur Eutektika vorkommen.

Literatur-Verzeichnis.

1. Journal-Chem. Soc. 883, 23, (1903).
2. Mon. Chem. 27, 125 (1906).
3. Mon. Chem. 28, 1125 (1907).
4. Mon. Chem. 31, 843 (1906).
5. Atti R. Accad. Linc. Roma 23 (I) 46 (1914).
6.— 7. Mon. Chem. 38, 405 (1917).
8. Journal Prakt. Chem. 111, 242 (1925).
9.—12. Mon. Chem. 46, 193 (1925).
13.—19. Mon. Chem. 49, 75 (1928).
20. Mon. Chem. 49, 133 (1928).
21. Mon. Chem. 49, 75 (1928).
22. Journal Chem. Soc. London (1928), 2474.
23.—24. ZS. Elch. 36, 648 (1930).
25.—26. Rec. Trav. chim. Pays Bas, 50, 347 (1930).
27. ZS. Elch. 38, 9 (1932).
28. Monatsh. Chem. 60, 438 (1932), sowie Bull. Soc. chim. Jougoslavie 3, 65 (1932).
29. Mon. Chemie 60, 431 (1932).
30.—33. Monatsh. Chem. 60, 438 (1932).
34. Rosz. Chem. 13, 351 (1933). Bull. Soc. Chim. France (4) 53, 1168 (1933).
35. Bull. Soc. Chim. France (4) 53, 1168 (1933).
36.—39. Rosz. Chem. 13, 351 (1933).
40.—41. Rosz. Chem. 13, 448 (1933).
42. R. Trav. chim. Pays Bas, 53, 430 (1934).
43. Helv. 13, 514 (1930).
44. Helv. 16, 246 (1933).

Lebenslauf.

Ich, Peter Eduard Gamper, Bürger von Bülach und Winterthur, bin geboren am 9. März 1910 in Bülach (Schweiz), als Sohn des Dr. med. Walter Gamper, Bezirksarzt in Bülach und der Anna geb. Binkert. Meine beiden Eltern sind gestorben. Zu gegebener Zeit besuchte ich in Bülach die Primar- dann zwei Jahre die Sekundarschule, darauf während zwei Jahren das Gymnasium von Winterthur, ging dann nach Schiers (Kt. Graubünden), wo ich an der Evangelischen Lehranstalt im Jahre 1930 die Reifeprüfung bestand.

Im gleichen Jahre begann ich dann meine Studien an der Universität Zürich. Während dieser Zeit besuchte ich die Vorlesungen und Kurse der nachfolgenden HH. Professoren und Privatdozenten: Fueter, v. Halban, P. Karrer, E. Meyer, A. Nägeli, P. Niggli, G. Schwarzenbach, O. Speiser.

1933 beendete ich meine Studien in Zürich und übersiedelte nach Basel, wo ich zuerst an der anorganischen, darauf an der organischen Abteilung der Universität arbeitete. 1937 begann ich auf Anregung von Herrn Prof. Dr. A. L. Bernoulli † die vorliegende Arbeit. In der Zwischenzeit erfolgten Teilexamina in Physik, Chemie und Nationalökonomie. — Während meiner Studienzeit in Basel besuchte ich die Vorlesungen und Kurse der nachfolgenden HH. Professoren und Privatdozenten: A. L. Bernoulli, P. Buchner, F. Bürki, H. Erlenmeyer, Fr. Fichter. A. Hagenbach, W. Kuhn, H. Meng, A. Ostrowski, A. Portmann, H. Ritschl, P. Ruggli, H. Rupe, E. Salin, O. Spiess, R. Viollier, M. Wehrli.

Allen diesen Herren möchte ich an dieser Stelle meinen Dank aussprechen. Speziell möchte ich dem ersten Assistenten der Physikalisch-Chemischen Anstalt, Dr. Max Schenk, danken, der mir während meiner Arbeit immer viel Verständnis und Entgegenkommen bewiesen hat.

BASEL, den 19. Juni 1939. PETER GAMPER.